

10/509228
PCT/JP03/03568

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-086974

[ST.10/C]:

[JP2002-086974]

出 願 人

Applicant(s):

広栄化学工業株式会社

REC'D 13 JUN 2003

WIPO

PCT

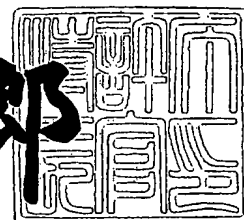
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3038803

【書類名】 特許願

【整理番号】 F-704

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D401/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市城東区放出西2丁目12番13号 広栄化学工業株式会社内

 【氏名】 塩見 康博

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市城東区放出西2丁目12番13号 広栄化学工業株式会社内

 【氏名】 宇野 修

【特許出願人】

 【識別番号】 000167646

 【住所又は居所】 大阪市中央区高麗橋4丁目6番17号

 【氏名又は名称】 広栄化学工業株式会社

 【代表者】 村本 信幸

 【電話番号】 06-6204-1436

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 053866

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複素環式アルデヒドの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも 1 個分子中に有する複素環式アルコールを、塩基の存在下に次亜ハロゲン酸塩で酸化して当該複素環式アルコールが有するヒドロキシメチル基の少なくとも 1 個をホルミル基に転化した複素環式アルデヒドを製造するに当たり、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基を分子中に 2 個以上有する 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体の存在下に酸化反応を行うことを特徴とする複素環式アルデヒドの製造方法。

【請求項 2】 複素環式アルコールが、一般式 (1) :

【化 1】



(式中、Q はピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環又はピラジン環を表し、 CH_2OH 及び R^1 はピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環又はピラジン環の炭素原子に結合する置換基であり、 R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を表し、k は Q がピリジン環であるとき 0 ~ 4 の整数であり、Q がピリダジン環、ピリミジン環又はピラジン環であるとき 0 ~ 3 の整数である。) で示されるピリジンメタノール類、ピリダジンメタノール類、ピリミジンメタノール類又はピラジンメタノール類であり、複素環式アルデヒドが、一般式 (2) :

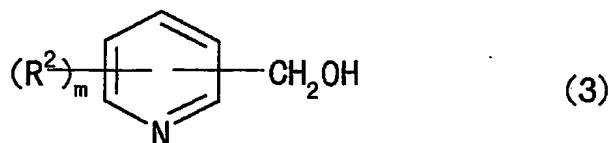
【化 2】



(式中、Q、 R^1 及び k は上記と同じ。) で示されるピリジンカルバルデヒド類、ピリダジンカルバルデヒド類、ピリミジンカルバルデヒド類又はピラジンカルバルデヒド類である請求項 1 記載の方法。

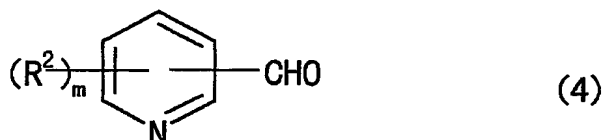
【請求項 3】 複素環式アルコールが、一般式 (3) :

【化3】



(式中、 CH_2OH 及び R^2 はピリジン環の炭素原子に結合する置換基であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を表し、 m は0～4の整数である。)
)で示されるピリジンメタノール類であり、複素環式アルデヒドが、一般式(4)

【化4】



(式中、 R^2 及び m は上記と同じ。)で示されるピリジンカルバルデヒド類である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複素環の炭素原子に結合するホルミル基を分子中に少なくとも1個有する複素環式アルデヒドの製造方法に関する。詳しくは、複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有する複素環式アルコールを酸化して該複素環式アルコールが有するヒドロキシメチル基の少なくとも1個をホルミル基に転化した複素環式アルデヒドを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有する複素環式アルコール(以下、単に複素環式アルコールという。)を酸化して、該複素環式アルコールが有するヒドロキシメチル基の少なくとも1個をホルミル基に転化した複素環式アルデヒド(以下、単に複素環式アルデヒドという。)

を製造する方法として、例えば、3-ピリジンメタノール又は4-ピリジンメタノールを、塩基及び2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの存在下に次亜塩素酸ナトリウムで酸化して3-ピリジンカルバルデヒド又は4-ピリジンカルバルデヒドを製造する方法〔ヨーロッパ特許公開第316783号公報、Org. Synth., 69, 212 (1990) 等〕等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記従来法に基づき複素環式アルコールを、塩基及び2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの存在下に次亜ハロゲン酸塩で酸化して複素環式アルデヒドを製造する方法について検討を行った。その結果、後述の比較例に示すように目的とする複素環式アルデヒドが更に酸化され、複素環式アルデヒドが有するホルミル基がカルボキシル基に転化した複素環式カルボン酸が副生し、複素環式アルデヒドの選択率及び収率が満足できるものではなかった。

【0004】

本発明は、複素環式アルコールを酸化して複素環式アルデヒドを製造する方法において、高選択率及び高収率で複素環式アルデヒドを製造できる方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、複素環式アルコールを、塩基の存在下、次亜ハロゲン酸塩で酸化して複素環式アルデヒドを製造する際に、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルに代えて2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基を分子中に2個以上有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体を使用すると、副反応を抑制して目的の複素環式アルデヒドを高選択率及び高収率で製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち本発明は、複素環式アルコールを、塩基の存在下に次亜ハロゲン酸塩で酸化して上記複素環式アルコールが有するヒドロキシメチル基の少なくとも1個をホルミル基に転化した複素環式アルデヒドを製造するに当たり、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基を分子中に2個以上有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体の存在下に酸化反応を行うことを特徴とする複素環式アルデヒドの製造方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用する複素環式アルコールにおける複素環としては、環の構成原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を1～3個有する5～6員の複素芳香環を挙げることができる。好ましくは環の構成原子として窒素原子を1～3個有する複素芳香環であり、より好ましくはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環及びピラジン環である。また本発明の複素環式アルコールは、複素芳香環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有するほか、本発明の酸化反応に不活性な置換基を1個以上有していてもよい。本発明の酸化反応に不活性な置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。

【0008】

好ましい複素環式アルコールは、一般式(1)：

【0009】

【化5】



(式中、Qはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環又はピラジン環を表し、CH₂OH及びR¹はピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環又はピラジン環の炭素原子に結合する置換基であり、R¹はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原

子を表し、Qがピリジン環であるときkは0～4の整数であり、Qがピリダジン環、ピリミジン環又はピラジン環であるときkは0～3の整数である。)で示されるピリジンメタノール類、ピリダジンメタノール類、ピリミジンメタノール類又はピラジンメタノール類である。

【0010】

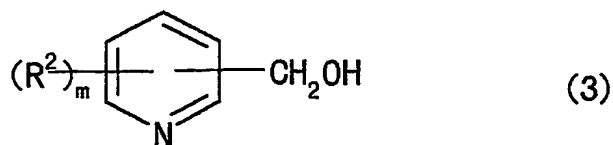
上記一般式(1)中、 R^1 で表されるアルキル基としては、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基である。シクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が挙げられ、好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基である。アラルキル基としては、ベンゼン環にメチル基及びエチル基等のアルキル基等の本発明の反応に不活性な置換基を1個以上有していてもよいベンジル基及びフェネチル基等が挙げられ、好ましくはベンジル基である。アリール基としては、芳香環にメチル基及びエチル基等のアルキル基等の本発明の反応に不活性な置換基を1個以上有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ピリジル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。アルコキシ基としては、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状のアルコキシ基が挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお式中のkが2以上の整数のとき複数の R^1 はそれぞれ互いに同じか又は異なる置換基であってよい。

【0011】

特に好ましい複素環式アルコールは、一般式(3)：

【0012】

【化6】



(式中、 CH_2OH 及び R^2 はピリジン環の炭素原子に結合する置換基であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を表し、mは0～4の整数である。)で示されるピリジンメタノール類である。

【0013】

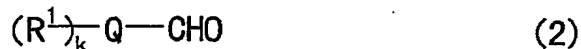
一般式(3)中、 R^2 で表されるアルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記一般式(1)中の R^1 で表されるそれらと同様である。式中の m が2以上の整数のとき複数の R^2 はそれぞれ互いに同じか又は異なる置換基であってよい。

【0014】

そして本発明の酸化反応によって、反応に用いた複素環式アルコールに応じ、該複素環式アルコールが有するヒドロキシメチル基の少なくとも1個がホルミル基に転化した複素環式アルデヒドが製造できる。例えば、上記一般式(1)で示されるピリジンメタノール類、ピリダジンメタノール類、ピリミジンメタノール類及びピラジンメタノール類からは、それぞれそれらが分子中に有するヒドロキシメチル基がホルミル基に転化した一般式(2)：

【0015】

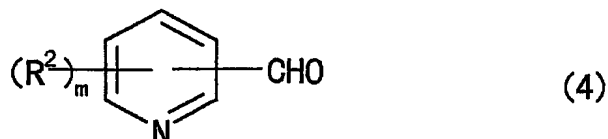
【化7】



(式中、 Q 、 R^1 及び k は上記と同じ。)で示されるピリジンカルバルデヒド類、ピリダジンカルバルデヒド類、ピリミジンカルバルデヒド類又はピラジンカルバルデヒド類を製造でき、また上記一般式(3)で示されるピリジンメタノール類からは、該ピリジンメタノール類が分子中に有するヒドロキシメチル基がホルミル基に転化した一般式(4)：

【0016】

【化8】



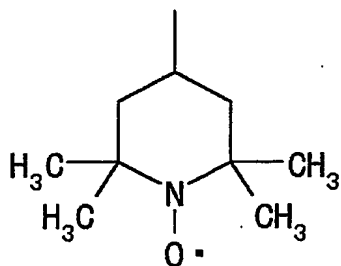
(式中、 R^2 及び m は上記と同じ。)で示されるピリジンカルバルデヒド類が製造できる。

【0017】

本発明では、複素環式アルコールの酸化反応において、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基、即ち、次の式：

【0018】

【化9】



で示される基を分子中に2個以上有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体を用いることが重要である。これら2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体を用いて酸化反応を行うことによって副反応を抑制して複素環式アルデヒドを選択的に且つ高収率で製造することができる。

【0019】

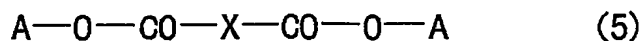
分子中に2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基を2個以上有する有機化合物としては、例えば、プラスチック添加剤として知られているヒンダードアミン系光安定剤（HALS）のうち2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル基を分子中に2個以上有する化合物を、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル基を2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基に転化せしめた化合物等を挙げることができる。

【0020】

具体的には、例えば、一般式（5）：

【0021】

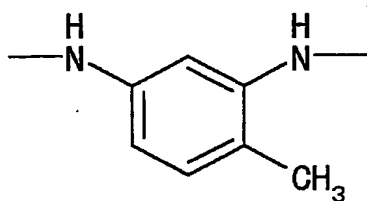
【化10】



(式中、Aは2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルー4-イル基を表し、Xは単結合、炭素数1~12のアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基、式：

【0022】

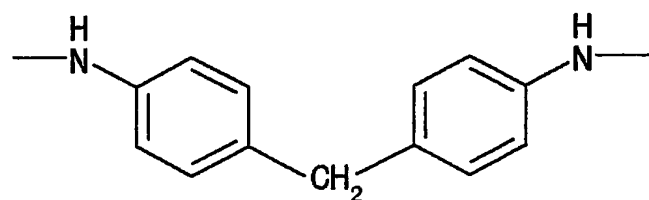
【化11】



で表される2価の基又は式：

【0023】

【化12】

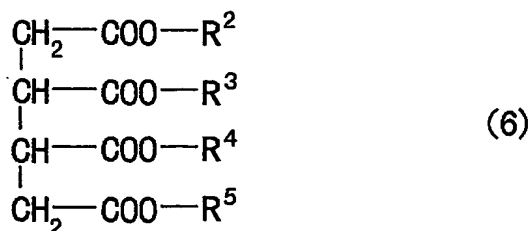


で表される2価の基である。)で示される化合物〔以下、化合物(5)という。

〕、一般式(6)：

【0024】

【化13】

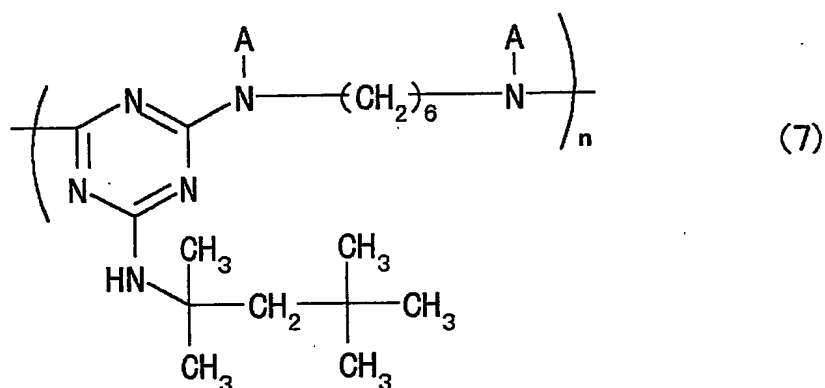


(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は同じか又は互いに異なってそれぞれ2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルー4-イル基又はアルキル基を表し、それらの少なくとも2つは2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルー4-イル基である。)で示される化合物〔以下、化合物(6)という

。]、一般式(7)：

【0025】

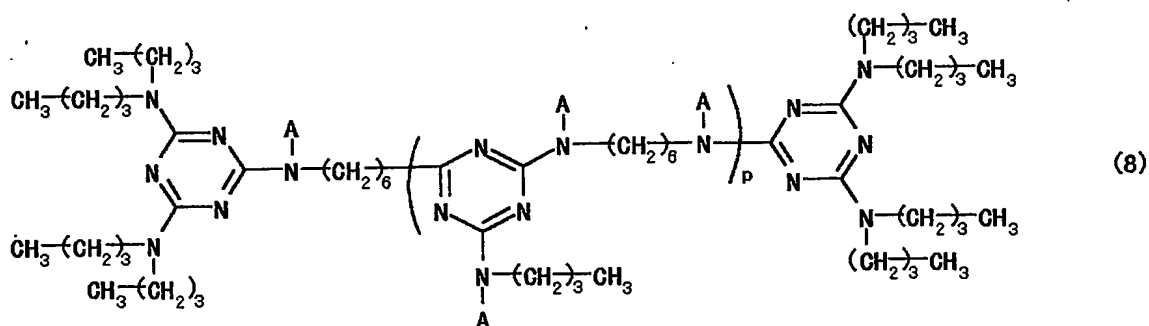
【化 1 4】



(式中、Aは上記と同じ、nは1～10の整数である。)で示される化合物〔以下、化合物(7)という。〕、一般式(8)：

【 0 0 2 6 】

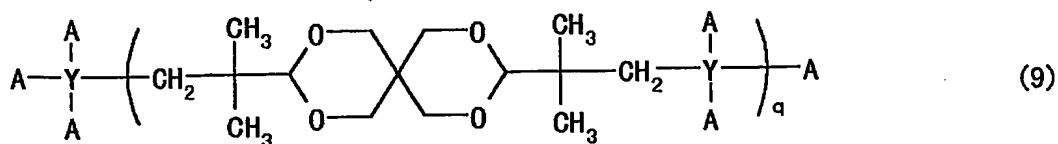
【化 15】



(式中、Aは上記と同じであり、pは1～10の整数である。)で示される化合物〔以下、化合物(8)という。〕、一般式(9)：

【0027】

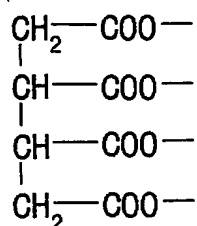
【化 1 6】



(式中、Aは上記と同じであり、Yは式：

【0028】

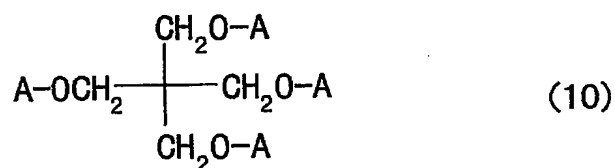
【化17】



で表される4価の基を表し、 q は1~10の整数である。)で示される化合物〔以下、化合物(9)という。〕、一般式(10)：

【0029】

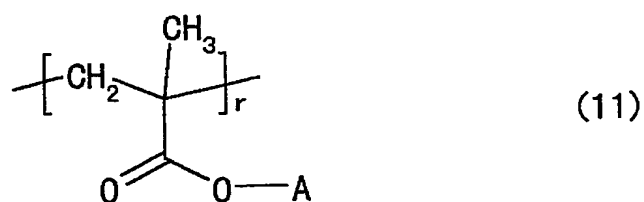
【化18】



(式中、 A は上記と同じ。)で示される化合物〔以下、化合物(10)という。〕、一般式(11)：

【0030】

【化19】

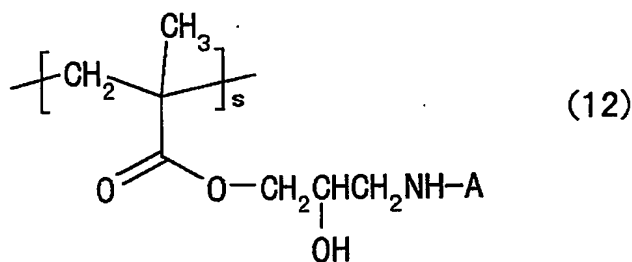


【0031】

(式中、 A は上記と同じ、 r は10~1000の整数である)で示される化合物〔以下、化合物(11)という。〕、一般式(12)：

【0032】

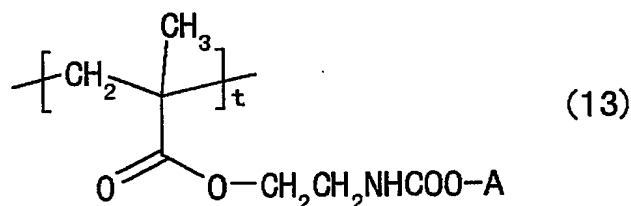
【化 2 0】



(式中、Aは上記と同じ、sは10～1000の整数である。)で示される化合物〔以下、化合物(12)という。〕又は一般式(13)：

【0033】

【化 2 1】



(式中、Aは上記と同じ、tは10～1000の整数である。)で示される化合物〔以下、化合物(13)という。〕等を挙げるができる。

【0034】

化合物(5)において一般式(5)中のXで表されるアルキレン基としては、単結合、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられ、好ましくは、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサエメチレン基、オクタメチレン基等の炭素数2～8の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基である。一般式(5)中のXがアルキレン基である化合物(5)の具体例としては、例えば、Xがオクタメチレン基である化合物を挙げることができ、当該化合物は、アデカスタブLA-77(商品名、旭電化工業株式会社製)を、イミンからイミン-N-オキシルを製造する公知の方法によって酸化して製造することができる。

【0035】

化合物(6)において一般式(6)中の R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 で表されるアルキル基としては、炭素数1～15の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられ

、好ましくはトリデシル基である。化合物(6)の具体例としては、例えば、一般式(6)中の R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が全て2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基である化合物を挙げることができ、当該化合物は、アデカスタブLA-57(以上、商品名、旭電化工業株式会社製)を、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して製造することができる。

【0036】

化合物(7)において一般式(7)中の n は1~10の整数であり、好ましくは3~5の整数である。化合物(7)の具体例としては、例えば、Chimassorb 944LD(商品名、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)を、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して製造できる、一般式(7)中の n が3~5の化合物を挙げることができる。

【0037】

化合物(8)において一般式(8)中の p は1~10の整数であり、好ましくは2~4の整数である。化合物(8)の具体例としては、例えば、Chimassorb 2020FDL(商品名、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)を、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して製造できる、一般式(8)中の p が2~4の化合物を挙げることができる。

【0038】

化合物(9)において一般式(9)中の q は1~10の整数であり、好ましくは1~2の整数である。化合物(9)の具体例としては、例えば、アデカスタブLA-68(商品名、旭電化工業株式会社製)を、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して製造できる、一般式(9)中の q が1~2の化合物を挙げることができる。

【0039】

化合物(10)は、ペンタエリスリトールをベンゼンスルホニルクロリドと反応させて得られる化合物を、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル及び水素化ナトリウムと反応させて製造することができる。

る。

【0040】

化合物(11)において一般式(11)中の r は10～1000の整数であり、好ましくは10～100の整数である。化合物(11)は、アデカスタブLA-87(商品名、旭電化工業株式会社製)を重合させて得られるオリゴマー及び／又はポリマーを、イミンからイミン-N-オキシルを製造するための公知の方法によって酸化して製造することができる。

【0041】

【0042】

化合物(12)において一般式(12)中の s は10～1000の整数であり、好ましくは10～100の整数である。化合物(12)は、グリシジルメタクリレートと重合させて得られるオリゴマー及び／又はポリマーを、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルと反応させて製造することができる。

【0043】

化合物(13)において一般式(13)中の t は10～1000の整数であり、好ましくは10～100の整数である。化合物(13)は、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを重合させて得られるオリゴマー及び／又はポリマーを、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルと反応させて製造することができる。

【0044】

本発明において使用される上記2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体の使用量は、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体が分子中に有する2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基に換算して、複素環式アルコール1モルに対して通常0.001～1モル、好ましくは0.01～0.1モルである。

【0045】

本発明の酸化反応に用いる次亜ハロゲン酸塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属及びカルシウム等のアルカリ土類金属の次亜塩素酸

塩及び次亜臭素酸塩が挙げられ、好ましくは次亜塩素酸アルカリ、特に好ましくは次亜塩素酸ナトリウムである。当該次亜ハロゲン酸塩は通常水溶液として反応系に加えられる。次亜ハロゲン酸塩の使用量は複素環式アルコールが有するヒドロキシメチル基の1モルに対して0.5～10モル、好ましくは1～1.5モルの範囲が適切である。

【0046】

本発明の酸化反応は塩基の存在下に行われる。好ましい塩基は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩であり、特にアルカリ金属の炭酸水素塩が好ましい。塩基は、反応系の水性溶液のpHが8～12、好ましくはpHが9～10となるように用いるのがよい。

【0047】

本発明の酸化反応には通常溶媒を使用する。溶媒としては、水及び水と疎水性有機溶媒の混合溶媒を使用することができる。疎水性有機溶媒としては、塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロホルム及び四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン及びメシチレン等の芳香族炭化水素、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル及びtert-ブチルメチルエーテル等のエーテル類並びに酢酸エチル等の脂肪酸エステル等が挙げられる。溶媒の使用量には特に制限はないが、複素環式アルコール1重量部に対して1～15重量部が好適である。

【0048】

なお、本発明の酸化反応において溶媒として水を用いるとき、上記化合物(5)～(13)の2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体を使用するのが、反応終了後の反応混合物からろ過によりこれら2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体を容易に回収することができ、本発明の酸化反応に再使用することができるので特に好ましい方法である。

【0049】

また、本発明において、反応促進のため反応系に臭素イオン源になる化合物、例えば、臭化カリウム、臭化ナトリウム等の臭化アルカリ金属塩又はテトラブチルアンモニウム＝ブロミド等の臭化第4級アンモニウム塩をを添加してもよい。

この場合、これら臭素イオン源になる化合物の使用量は、複素環式アルコールに対して 0.05～0.5 当量、好ましくは 0.1～0.2 当量である。

【0050】

本発明の酸化反応の実施方法としては、例えば、複素環式アルコール、本発明の 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体、塩基及び溶媒の混合物中に、攪拌下、次亜ハロゲン酸塩を好ましくは水溶液として滴下混合して反応させる方法、本発明の 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体、塩基及び溶媒の混合物中に、攪拌下、複素環式アルコール及び次亜ハロゲン酸塩のそれぞれを、同時に添加して反応させる方法等が挙げられる。

【0051】

本発明の酸化反応の具体的な実施態様の一例を以下示す。

本発明の 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体、複素環式アルコール、塩基及び溶媒の混合物を -10～50℃、好ましくは 0～20℃ に保ちながら、ここに次亜ハロゲン酸塩、好ましくは次亜ハロゲン酸塩の水溶液を 1～24 時間で滴下しながら反応させ、滴下終了後同温度に 0.5～1 時間保持して反応を完結させる。このようにして反応を行うことにより、複素環式カルボン酸等の副生を抑制して高選択率及び高収率で複素環式アルデヒドを生成せしめることができる。

【0052】

反応終了後の反応混合物から複素環式アルデヒドを単離するには、例えば、トルエン等で抽出し、その後、蒸留により目的とする複素環式アルデヒドを得ることができる。

【0053】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0054】

参考例

容量1000mlの攪拌器付き反応器に、Chimassorb 944LD (商品名、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製、分子量2000~3100) 100.0g (0.17モル)、テトラヒドロフラン300.0g及びアセトニトリル200.0gを仕込み、50℃に昇温した。次いで35%過酸化水素100.0g (1.03モル)を1時間かけて滴下し、50~55℃で15時間反応させた。更に、35%過酸化水素33.3g (0.34モル)を20分かけて滴下し、12時間反応させた。こうして得られた反応液を5℃の水1450.0g中に滴下し、析出物を濾別した。得られた析出物をアセトニトリルで洗浄し、乾燥してChimassorb 944LDが有する2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル基の窒素原子にオキシラジカルを導入した2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体、即ち、化合物(5)において $n=3\sim5$ の化合物(以下、PIPOという。)88.1gを得た。得られたPIPOを滴定により分析したところ、オキシラジカル化率は84.5%であった。

【0055】

実施例1

容量100mlの反応器に、3-ピリジンメタノール5.0g (0.0458モル)、上記で得たPIPO0.144g (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基: 0.000458モル)、トルエン10.0g及び5重量%炭酸水素ナトリウム水溶液5.0g (炭酸水素ナトリウム: 0.003モル)を仕込み、攪拌下、温度を15~20℃に保ちながら、11.9重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液28.7g (次亜塩素酸ナトリウム: 0.0458モル)をマイクロシリンジポンプより4時間かけて滴下しながら反応させた後、更に0.5時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後の反応混合物を有機層と水層に分液し、各層をそれぞれ液体クロマトグラフィーにて分析したところ、反応により3-ピリジンカルバルデヒドが収率90.1% (3-ピリジンメタノール基準)で生成した。また副生成物として、ニコチン酸が3.4% (3-ピリジンメタノール基準)で生成した。

【0056】

比較例 1

実施例 1 において P I P O に代えて 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル 0. 0 7 2 g (0. 0 0 0 4 5 8 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。その結果、反応により 3-ピリジンカルバルデヒドが収率 6 1 . 2 % (3-ピリジンメタノール基準) で生成した。また副生成物として、ニコチン酸が 9 . 2 % (3-ピリジンメタノール基準) で生成した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複素環の炭素原子に結合するヒドロキシメチル基を少なくとも1個分子中に有する複素環式アルコールを、塩基の存在下に次亜ハロゲン酸塩で酸化して該複素環式アルコールが有するヒドロキシメチル基の少なくとも1個をホルミル基に転化した複素環式アルデヒドを高選択率及び高収率で製造できる方法を提供すること。

【解決手段】 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル基を分子中に2個以上有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体の共存下に酸化反応を行う。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-086974
受付番号	50200427237
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 3月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月26日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000167646]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目6番17号
氏 名 広栄化学工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 1月31日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市城東区放出西二丁目12番13号
氏 名 広栄化学工業株式会社